

⑫ 公開特許公報(A)

平3-137152

⑤Int. Cl.⁵C 08 L 61/28
C 08 G 12/38
12/42

識別記号

LNL
NCX
NCH

庁内整理番号

8215-4J
8215-4J
8215-4J※

④公開 平成3年(1991)6月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

④発明の名称 メラミン樹脂からの球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子の製法

②特 願 平2-228506

②出 願 平2(1990)8月31日

優先権主張 ③1989年9月1日③西ドイツ(DE)④P3929052.2

⑦発 明 者 ハイリツヒ・フオル ドイツ連邦共和国ミンデン・アレマンネンシュトラッセ
マン 1⑦出 願 人 ビーエーエスエフ・ア ドイツ連邦共和国ルートヴィヒスハーフェン・カール-
クチエンゲゼルシャフ ボツシュ-ストラッセ 38
ト⑦代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

メラミン樹脂からの球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子の製法

2 特許請求の範囲

pH 3～6での水性媒体中でのメラミン及びホルムアルデヒドの縮合により粒径0.1～

100 μmを有する球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子を製造する方法において、

a) 強酸性基を有しかつフィケンチャーによるK-値100～160又はせん断速度

489 s⁻¹(25℃でpH 7.0の20重量%水溶液中で測定)での粘度200～3000

mPa・sを有する水中に可溶なポリマーの水溶液中で、

b) C₁～C₄-アルコールで部分的にエーテル化された、水中にそれぞれの比で澄明に可溶であり、メラミン対ホルムアルデヒドの比1:3～1:6 Molを有する、メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物を、

c) 20～100℃で縮合させ、

d) 分散液を中和し、冷却しかつ

e) 必要に応じ粒子を単離する

ことを特徴とする、球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子の製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、メラミン樹脂からの球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子の製法に関する。

〔従来技術〕

メラミン-ホルムアルデヒド-樹脂から成るマイクロ粒子の水性単分散性分散液及びその製造は公知である。粒径は、0.8～約15 μmの範囲にある。

本発明の意味における単分散とは、粒子がその粒子の直径において非常に狭い分布を有するということを意味している。

単分散性分散液は、例えば医学的診断学でかつ粒度及び粒度分布の光学のかつ／又は電子学的測定のための装置に、標準粒子として使用さ

れる。

東ドイツ特許 (DD-A) 第 2 2 4 6 0 2 号明細書中には、水性媒体中のメラミン及びホルムアルデヒドの重縮合により、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の粒度を有するメラミン-ホルムアルデヒド-樹脂から単分散性ラテックスを製造する方法が記載されている。この際、メラミン1当り平均してメチロール基 1.5 を有するメチロールメチルアミンを、水溶液/懸濁液中で、1当りメチロールアミン 5 \sim 70g の濃度で 70 \sim 100 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 3.5 \sim 6.5 で縮合させる。この際後の使用のために殊に好適な分散液を得るために、粒子の表面をこの縮合の間又は縮合の後に縮合可能な化合物の添加により変性するかかつ/又は染料、殊に螢光染料の添加により標識付けることができる。変性剤としては、アミノ-、カルボキシル-、スルホン酸-又はホスホン酸基を含有する縮合可能な化合物が挙げられる。

東ドイツ特許 (DD-A) 第 2 2 4 6 0 2 号明細書に記載の方法は、ソ連特許 (SU-A) 第

されたメチロールメラミンを使用することにより避けようとしている。こうして製造された分散液は、この東ドイツ特許 (DD-A) の明細書記載によれば、より安定性である。これらの公知の方法は、工業的製造及び使用のためには、なお多くの欠点及び困難を有し、かつ従つて多くの要望は未解決のままである。

技術水準の方法により得られる分散液の濃度は、実際 4 \sim 8 重量% であり、空-時-収率を考慮すると僅かである。

前記 3 方法においては、生じる分散液から、先づ経費のかかる分別工程で、オリゴマー及び場合により又ホルムアルデヒドを除去すべきである。次いで初めて所望の単分散性分散液が得られる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、メラミン及びホルムアルデヒドを基礎とする、球形、硬質、塊状粒子の、技術的に取り扱い容易な製法を提供することであつた。この課題は、本発明方法により解決さ

4 4 1 2 7 2 号、同第 9 3 3 6 6 6 号明細書から公知の方法をさらに発展させたものである。ソ連特許 (SU-A) 中に、初めてメラミン及びホルムアルデヒドからの単分散性ポリマーラテックス (ラテックス前記参照) の製造が記載されている。メラミン-ホルムアルデヒド-樹脂-分散液の主な利点は、ソ連特許 (SU-A) の明細書記載によれば、分散液中に含有する粒子の 1 より大きい密度である。従つて、この分散液の精製の際に、注目に値する利点が生ずる (例えば沈殿時に)。ソ連特許 (SU-A) により得られた生成物における欠点は、分散液の僅かな安定性、使用メラミン及び殊にホルムアルデヒドの品質への粒度分布の相対的に強い依存性である。ソ連特許 (SU-A) の方法のもう 1 つの欠点は、再生可能な粒度が全く製造できないか又は非常に僅かに製造できるのみであることである。東ドイツ特許 (DD-A) 第 2 2 4 6 0 2 号明細書による方法は、これらの難点を、酸性 pH-域での分散液の製造の際に、アルカリ性域で前縮合

れる。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、pH 3 \sim 6 での水性媒体中のメラミン及びホルムアルデヒドの縮合により粒径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ を有する球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子を製造する方法において、

- a) 強酸性基を有しかつフィケンチヤー (Fikentscher) による K-値 100 \sim 160 又はせん断速度 489 s^{-1} (25 $^{\circ}\text{C}$ で pH 7.0 の 20 重量% 水性溶液中で測定) での粘度 200 \sim 3000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ を有する水中に可溶性ポリマーの水溶液中で、
- b) $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルコールで部分的にエーテル化された、水中にそれぞれの比で澄明に可溶であり、メラミン対ホルムアルデヒドの比 1:3 \sim 1:6 Mol を有する、メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物を、
- c) 20 \sim 100 $^{\circ}\text{C}$ で縮合させ、
- d) 分散液を中和し、冷却しかつ
- e) 場合により粒子を単離する

ことを特徴とする球形、硬質の単分散性又はオリゴ分散性粒子の製法に関する。

本発明方法により、粒径が特定の処置により $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 及びそれより大きい範囲に平均化されたメラミン-ホルムアルデヒド-樹脂製の球形、硬質粒子が得られる。相当する処置により、単一、オリゴ-又は多分散性粒度分布を有する粒子を製造することが成巧する。本発明方法により、固体分 $1 \sim 40$ 重量%、有利に $8 \sim 30$ 重量%を含有する水性分散液を製造することができる。

本発明方法により製造された微細粒子の分散液は、その球形、硬さ、非膨化性及び一連の使用の際、粒度及び粒度分布を目的に合わせて調節できる能力に基づいて、従来使用されていた物質に比べて、一連の利点を有する。

本発明方法により生じる分散液は、非常に安定で、低粘性である。この分散液は、場合により、メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物の縮合の際に形成される遊離ホルムアルデヒドと

と混合可能なメラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物を使用すること。この前縮合物は、モル比 $1:3 \sim 1:6$ でのメラニンとホルムアルデヒドとの縮合又は引き続く $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ -アルカノール、特にメタノールを用いる部分的エーテル化により得られる。

2) 澄明に溶けた強酸性基、特にスルホン酸基を有するポリマーの溶液中での粒子の形成を行なうこと。この溶けたポリマー濃度は、ポリマー及び前縮合物からの溶液に対して、強酸性基含有ポリマー $1 \sim 10$ 重量%、特に $2 \sim 5$ 重量%である。

このポリマーは、フィケンチャーによる K -値 $100 \sim 160$ (水溶液中で測定) 又はせん断速度 489 s^{-1} (25°C で $\text{pH} 7.0$ の 20 重量%水溶液中で測定) で粘度 $200 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有する。 K -値 $100 \sim 140$ 又は粘度 $400 \sim 2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を有するポリマーが有利である。その際次のことが判明した: ポリマーの分子重が高くなればなる程、本方法に

メラミン又はホルムアルデヒドと反応する他の物質との反応の後に、乾燥させて粉末にすることができる。この粉末は、非常に低粘性の水性又は非水性の分散液の製造に好適である。

この反応生成物は、分散液の形で又は粉末の形で種々の目的のために使用することができる: 例えば、

- I) 例えばプラスチック-、繊維材料-又はガラス繊維の製造のための押出し法における回転のり剤として;
- II) 研磨剤及び又は浄化剤として;
- III) 好適かつ電子的粒度測定-及び粒子計算装置の校正用の標準ラテックスとして;
- IV) 生物学的又は医学的診断の方法のための反応性マトリックスとして;
- V) 顔料用のつや出し剤、増量剤として及び場合により結合剤樹脂と反応しうる顔料として。

本発明方法によつては、次のことが重要である:

- 1) 出発物質として、任意の割合で濁りなく水

において粒子は小さくなる。水溶性強酸性基を有するポリマーとしては、特にスルホン酸基含有ポリマー、例えばスルホエチル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、ビニルスルホン酸、マレインイミド-N-エタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重合体しかもホモ重合体形のものも共重合体形のものもこれに該当する。ポリマーは、遊離酸の形又は特にアルカリ金属塩又は第三アミンの塩の形で存在する。スルホン酸基含有ポリマーとしてはそれ以外に、いわゆるスルホ基含有モノマー及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ -アルキルアクリレート、ヒドロキシ- $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ -アルキルアクリレート、例えばメチル-、エチル-、 n -又は1-プロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート及び/又はN-ビニルピロリドン、アクリルニトリル、アクリル酸から構成されている共重合体がこれに該当する。アクリレートの場合、共重合体分は、最大 35 重量%である。ヒドロキシアルキルアクリ

レートもしくはアクリル酸及び／又はアクリルニトリルを併用する場合には、これらの配分は、モノマーの合計に対して 10 重量%もしくは 35 重量%よりも大きくない。N-ビニルピロリドンとの共重合体においては、スルホン酸基含有モノマー分は少くとも 5 重量%、特に 30 重量%及びそれ以上である（モノマーの合計に対して）。共重合体のうち、スルホン酸基を有するモノマーとして 2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸を含有のものが有利である。ポリマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のポリマーが殊に有利である。それというのも、このポリマー溶液中で、殊に低い粘性の分散液及び殊に良好な特性を有する粒子が形成されるからである。

メラミン-ホルムアルデヒド前縮合物と水溶性の酸性基を有するポリマーとの比は、固体含量に關連して、1 : 0.05 ~ 1 : 0.7、有利には 1 : 0.1 ~ 1 : 0.4 重量部である。

溶液中に含有されるメラミンホルムアルデヒド-前縮合物を使いきるまでの縮合は、粒径の増大及び／又は pH-値の増加に伴ないはつきりよりゆつくり行なわれる。縮合終了は、1 試料で、3.5 より低い pH-値まで酸性化すること及び更に縮合を行なうことにより検査できる。次いで、前縮合物約 10 重量%以上をなお含有する分散液は、非常に微細で実質的に単分散性の粒子の第 2 フラクションを示す。より僅かに含有する場合には、残りの縮合を促進するために、pH-値を 2 までに定めかつ／又は温度を 60 ~ 100 °C まで高めることが有利であると判明した。

3.5 ~ 約 4.5 の pH-領域内で、単分散性の粒径分布を有する粒子が得られ、その際この粒径は、pH-値の上昇に伴ない増大する。pH-値 > 4.5 で縮合する場合、オリゴ分散性粒径分布を有する粒子が得られる。より高い温度は、より小さくかつより多い多分散性分布の粒径への傾向及びその逆を示す。通常水を含む塩も、

メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物の相当する濃縮溶液の使用により、本発明方法により固体含有率 1 ~ 40 重量%、特に 8 ~ 30 重量%を有する分散液が製造できる。その際、前縮合物の濃度の増加に伴ない、一般に粒子の直径が増大することが判明した。

前縮合物の縮合は、温度 20 ~ 100 °C、有利には 25 ~ 80 °C で行なわれる。縮合は、一定温度でも変動性の温度、例えば上昇性の温度でも行なうことができる。

メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物の縮合を pH 3.0 ~ 6.0、有利には pH 3.5 ~ 5.0 で行なう。水溶液中の pH-値は、種々異なる酸、例えば塩酸、硫酸、ホウ酸、p-トルオールスルホン酸、カルボン酸、例えば炭酸、酢酸又はプロピオン酸を用いて調節することができる。カルボン酸を使用する場合には、同じ pH-値での縮合が、炭酸からプロピオン酸までより速く行なわれることが認められた。同時に、粒子の直径が低下する。

縮合の際に生じる粒子の粒径に影響を及ぼすので、縮合を、完全脱塩水を有する溶液中で行なうのが有利である。

このような溶液に、例えば 0.1 重量%以上の塩を加えると、より大きな粒子が得られる。同時に、常に単分散性粒度分布を有する粒子を生ずるという条件下では、オリゴ分散性分布を有する粒子が増加して得られる。この塩により引き起こされる作用は、カルボン酸の鎖の長さの増加に伴なつて減少される。こうしてプロピオン酸を用いて塩 0.1 重量%までの存在下でも、単分散性粒度分布を有する粒子を得ることができる。

前記パラメータの変化により、所望の直径、粒度分布及び固体含有率を有する粒子の分散液を製造することができる。

メラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物の縮合時に遊離されるホルムアルデヒドを、例えば公知の方法で、pH-値 7 ~ 8 でアンモニアと又は例えば尿素、エチレン尿素と結合させること

ができる。

本発明方法により得られる分散液では、メラミンとの縮合により、遊離ホルムアルデヒドを結合することは、殊に有利である。

ここで、さらに縮合による粒子の酸性分散液に、60～90℃で、有利には70～85℃で、pH 4.0～5.0で、1～2時間かかつて撹拌しながら、水中のメラミンの懸濁液（メラミン対水の比1:2～1:4）を連続的に加え、その際遊離ホルムアルデヒドを使いきるまで縮合を続ける。

メラミン・ホルムアルデヒド・前縮合物を縮合して分散液にする際に、一様に混合することが重要である。この混合では、渦を巻くべきではなくかつその際気泡を生じさせるべきではないか又は水層中に撹拌導入すべきである。それというのも、このような気泡によつて微細粒子又はより大きな粒子の凝集物が形成されうるからである。

本発明方法により得られる分散液を、例えば

13(1932)58頁以降)の方法で、水中の1重量%ポリマー溶液で測定した。

1. 2. 粒度測定

マイクロ粒子の直径を、中性の分散液中で、水での希釈後、顕微鏡下で測定する。正確な測定を、コウルター・カウンター(Coulter-Counter)で行なつた。粒径及び粒度分布を測定するために、コウルター・カウンターの結果を、属する粒径に対するフラクションの粒子の数として、コンピュータプログラムを用いて曲線として示したが、その際最大をそれぞれ等しく100%と定める。この最大は、最多頻度の粒径 ϕ_d (数平均)を生じる。コンピュータプログラムを用いて、付加的に、粒子の数と当該平均粒径の3乗との積を平均粒径に対してプロットした曲線を示した。この曲線の最大(=100%)で、最多量のマイクロ粒径 ϕ_{vol} が得られる。単分散性分布の粒子の場合、 ϕ_d 及び ϕ_{vol} の値は等しい。作図された曲線から、マイクロ粒子の粒径の分布が明らかになる。単分散性分布の際に

噴霧乾燥機で乾燥することができる。その際得られる粉末は、凝集物不含でありかつ水及び/又は溶剤を含有する系中に簡単に混入することができる。噴霧乾燥による単離のためには、特に完全に前縮合物不含の分散液が好適である。

[実施例]

本発明方法を、次に示す例により詳述する。「%」は「重量%」を表わす。PAMPSは、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を表わす。

1. 測定法

1. 及び2.に記載の方法により、使用する水溶性ポリマーの粘度及び粒径及び粒度分布を測定した。

1. 1. 粘度の測定

水溶性で酸性基を有するポリマーの粘度を、①レオマト30(® Rheomat 30)中ポリマーの20重量%溶液中で、25℃及びpH 7で、せん断速度489 s⁻¹で測定した。

K-値をフィケンチャー(Cellulosechemie

は、曲線は非常に急傾斜のピークを有し、オリゴ分散性分布の際には、多数のピークを生じる。より幅広い分布曲線で分布幅に関する詳細を得るために、曲線の幅(半価幅-HW-)を、最大曲線ピークの50%～90%で測定しかつ最多直径 ϕ_d で割つた。これから、分布幅 $Q=HW/\phi_d$ に関する詳細が得られる。粒子の特徴づけのために、 $Q_{50\%}$ 、 Q_{50vol} 及び Q_{90vol} 、 Q_{90vol} の数値を示す。

II. 実施例

例 1

プロペラ撹拌機を有する円筒形の2ℓ-ガラスフラスコ中で、完全脱塩水1020g、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の20%水溶液(粘度: 407 mPa·s、K-値: 106.6)160g及び10%酸72.8gを十分混合し水槽中で60℃まで加熱した。次いで、撹拌下(500 rpm)に、部分的にメチル化された前縮合物(メラミン1 mol及びホルムアルデヒド5.25

mol からのも、メラミン 1 分子当り CH_3O^- 基 2.3 分子を含有) の澄明な 70% 水溶液 17.2 g を、1 度に加えた。この溶液は添加のすぐ後で、pH 値 3.62 を有した。この澄明水溶液を 60°C で攪拌した。約 3 分後に、この溶液は縮合物粒子の沈殿により濁った。形成された、メラミン樹脂粒子を有する懸濁液を、60°C で 2 時間更に攪拌し、その際粒子は前縮合物の使用下に十分縮合した。その際、濁りは徐々に最終値に近づいた。pH 値 3.96 を有する懸濁液を、トリエタノールアミンを用いて (使用量: 1.4 g) pH = 7.5 に調節しかつ冷却した。顕微鏡による観察により、7% の分散液は、1 μm よりも小さい査定粒径を有する、球形の粒子を含有した。コウルター・カウンターを用いる測定により、 $Q_{v0.50} = 0.30$ ($HW_{50}/\phi_{v0.50}$) 及び $Q_{v0.90} = 0.66$ の粒度分布で、粒径 $\phi_n = 1.44 \mu\text{m}$ (平均数) もしくは $\phi_{v0.50} = 1.48 \mu\text{m}$ が得られた; すなわち分散液中に含有される粒子は、相対的に狭くほとんど単分散性の粒度分

す。

例 3

3.1 分散液の製造

例 1 とまったく同様にして行なつたが、10% 職酸 72.8 g の代わりに 4.73 g のみを添加した。メラミン前縮合物の添加の直後に、pH 4.53 を示した。澄明な出発溶液は、17 分後に濁った。懸濁液を、5 時間十分縮合させ、その際、2 時間後に、温度を 1.5 時間かかつて 60°C から 80°C まで高めた。この縮合の終了時に、pH = 5 をトリエタノールアミン 2.2 g を用いて中和しかつ冷却した。顕微鏡下で、範囲 2 ~ 10 μm の種々の粒径を有する球形単粒子が認められる。コウルター・カウンターを用いて、最多粒径として $\phi_n = 7.63 \mu\text{m}$ 及び $\phi_{v0.50} = 9.31 \mu\text{m}$ が測定された。分布幅: $Q_{n50} = 0.595$; $Q_{v0.50} = 0.50$; $Q_{v0.90} = 1.31$ 。この粒度分布曲線は $\phi_n = 8.81 \mu\text{m}$ で更にピークを示した; すなわち粒子は二分散性 (bimodal) もしくは二相相 (bimodal) の分布を示し

布を有した。

例 2

例 1 とまったく同様に行つたが、10% 職酸 72.8 g の代わりに 17.9 g のみを添加した。溶液の中では、メラミン・ホルムアルデヒド・前縮合物の添加の直後に、pH 4.07 を示した。7 分後溶液は濁り始めた。pH で分散液を 3 時間かかつて硬化させ、その際、1 時間後に、温度を 30 分間で 80°C まで高めた。分散液 (pH = 4.34) をトリエタノールアミン 7 g を用いて中和しかつ冷却した。顕微鏡下で、等しい大きさの、つまり単分散性の査定粒径 2 ~ 3 μm を有する球形粒子が認められた。コウルター・カウンターを用いての測定では、粒度分布 $Q_{n50} = 0.0446$ 及び $Q_{v0.50} = 0.083$ もしくは $Q_{n90} = 0.287$ 及び $Q_{v0.90} = 0.32$ において、直径 $\phi_n 3.14 \mu\text{m}$ もしくは $\phi_{v0.50} 3.13 \mu\text{m}$ が得られた。すなわち粒子は、例 1 と比較してより大きい粒径の非常に狭い、ほとんど単分散性の分布を示す。粒径の曲線は急傾斜のピークを示

た。この曲線により、粒子の 50% が、粒径 $Q_n = 5 \sim 10 \mu\text{m}$ を有し、粒子の 90% が 14 μm まで、のこりの 10% が粒径 14 ~ 20 μm を有した。分散液の試料を、希硫酸を用いて pH 2.0 に調節しかつ 60°C で 2 時間攪拌した。粒度分布に何も変化は生じなかつた。すなわち懸濁液は十分縮合されていた。

3.2 粒子の単離

3.1 により得られた分散液 500 g を、2 本ノズル (Zweistoffdüse) を有する実験室用噴霧乾燥機中で、入口温度 130°C で蒸発させた。分散液を、サイクロン (Zyklon) の後の乾燥機出口の温度を 65°C に保つようにな量で供給した。固体含有率 98.5% の粉末が得られた。この粉末は、非常に目が粗く、ほとんどダスト性であつた。噴霧乾燥器のガラス製の噴霧 - もしくは乾燥室には、何も付着物は認められなかつた。粉末試料を迅速攪拌器 (Schnellrührer) を用いて水中に分散させると、顕微鏡下で、出発分散液のそれと同じ大きさ及び分布の単球が得

られる。

比較例 1

例 3.1 とまったく同様に行なつたが、水 1020 g 及びポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の 20% 溶液 160 g の代わりに、完全脱塩水 1148 g のみを装入した。10% 蟻酸 6.70 g の添加により、溶液中の pH-値を例 3.1 と同様に 4.53 に調節した。澄明溶液は、10 分後に濁る。合計 25 分後に、パッチは凝固し、大きいゼリー状の塊になる。ここで試験を中断した。この比較試験は、約 7% の前記濃度で、水溶性ポリマーなしには安定な分散液が生じず、かつ従つて微細粒子が得られないことを示している。

例 4

例 3.1 と全く同様に操作したが、ここではポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の 20% 水溶液 160 g の代わりに 320 g を添加した。10% 蟻酸 5.90 g を用いて、パッチを pH 4.54 に調節し

0.573 の分布で最多平均粒径 $\phi_n = 1.48 \mu\text{m}$ もしくは $\phi_{vol} = 1.63 \mu\text{m}$ が測定された。

例 6

例 1 と同様に操作したが、溶液を 100% 酢酸 11 g を用いて pH 4.00 に調節した。粒子の沈殿後に、懸濁液を 3 時間縮合させ（最終-pH-値：4.5）、その後トリエタノールアミンを用いて中和しかつ冷却した。顕微鏡下で、査定粒径 $2 \mu\text{m}$ を有する球形の同じ大きさの単粒子が認められる。コウルター-カウンターにより、粒子は直径 $\phi_n = \phi_{vol} = 2.79 \mu\text{m}$ を有する。この同一性は、 $Q_{n50} = 0.087$ もしくは $Q_{n90} = 0.299$ と測定された狭い粒度分布を表わしている。すなわち実質的に粒子は単分散性分布で存在する。

例 7

例 1 と同様に操作したが、蟻酸を 10% 酢酸 27 g に代えた。pH-値は、混合直後に、4.38 に調節した。酸を添加して 9 分後に、澄明溶液は、濁つた；縮合時間：3 時間。最終-pH：

た。約 7.5 分後に、澄明溶液は濁りかつ 4 時間かけて一定に最大に濁りかつ pH-値 4.85 になるまで縮合させた。中和及び冷却の後に、顕微鏡下で、直径 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 、ごくまれに $25 \mu\text{m}$ までを有する球形の単粒子が認められた。コウルター-カウンターにより、分散液の粒子は、最多平均粒径 $\phi_n = 4.17 \mu\text{m}$ を有し、同時に $7.27 \mu\text{m}$ 及び $24.3 \mu\text{m}$ にさらにピークが存在する。 ϕ_{vol} の曲線から、 $7.56 \mu\text{m}$ 、 $9.5 \mu\text{m}$ 及び $24.3 \mu\text{m}$ における相当するピークで、最多粒径が得られ；すなわちこの分散液は、オリゴ分散性分布を有した。

例 5

例 1 と同様に操作したが、蟻酸を 100% 酢酸 40 g に代えた。溶液中の pH-値は 3.64 でありかつ縮合の際に pH 4.1 まで上昇する。中和及び冷却の後に、顕微鏡下での観察により、粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ を有する球形単粒子から成る分散液が得られた。コウルター-カウンターを用いて、粒径 $Q_{n50} = 0.288$ もしくは $Q_{vol50} =$

4.9。中和及び冷却の後に、顕微鏡下で直径 $4 \sim 5 \mu\text{m}$ を有する球形単粒子を認めさせる分散液が得られた。コウルター-カウンターで測定により、粒度分布 $Q_{vol50} = 0.153$ で最多粒径 ϕ_n は 4.60 もしくは ϕ_{vol} は $4.90 \mu\text{m}$ であつた。

例 8

例 1 と同様に操作したが、蟻酸の代わりに 100% プロピオン酸 100 g を添加した。十分な混合の後、pH-値は 3.78 であつた。縮合を、 60°C で 3 時間行なつた。最終 pH：4.1。中和の後に、顕微鏡下で、査定粒径 $2 \mu\text{m}$ を有するほぼ同じ大きさの球形単粒子が認められた。コウルター-カウンターにより、最多粒径 $\phi = 1.5$ 及び $\phi_{vol} = 1.75 \mu\text{m}$ 及び分布幅 $Q_{vol50} = 0.48$ で、すなわち比較的狭い分布であつた。

例 9

例 8 と同様に操作したが、pH-値を 100% プロピオン酸 25 g の添加により 4.08 に調節した。分散液を 60°C で 2 時間及び 80°C で 2

時間硬化させた。最終 - pH: 4.47。顕微鏡下で、この分散液が直径約 2 μm を有するほぼ同じ大きさの球形単粒子から成ることが認められた。コウルター - カウンターでの分析により、最多粒径 $\phi_n = 2.54 \mu\text{m}$ もしくは $\phi_{vol} = 2.55 \mu\text{m}$ が、付加的にピーク $\phi_n = 3.05$ を有してもたらされた。粒径の狭い分布は、 $Q_{n50} = 0.0980$ もしくは $Q_{vol50} = 0.442$ を測定した。

例 10

例 8 と同様に操作したが、pH - 値を 10% プロピオン酸 65g を用いて 4.35 に調節しかつ分散液を 60°C で 4 時間かけて硬化させた。顕微鏡下で、粒径が約 3 μm の球形単粒子を有する分散液が得られた。コウルター - カウンターを用いて最多粒径 $\phi_n = 3.70$ もしくは $\phi_{vol} = 3.76 \mu\text{m}$ が測定され、非常に狭い分布 $Q_{vol50} = 0.169$ 及び $Q_{vol90} = 0.244$ を有した；すなわちこの分散液は、ほぼ単分散性分布を有する。

例 11

クを示す。すなわち球形単粒子の粒径のオリゴ分散性分布が、塩の添加によつて得ることもできる。

例 13 及び 14

比較例 2

比較例 2 及び例 13 及び 14 では、ポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 / ナトリウム塩 (PAMS-Na) の分子量もしくは K - 値の、球形単粒子形成に対する影響を示す。例 2 と同様に行なつたが、各々、表 1 に記載のポリ - 2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸 / ナトリウム塩 (PAMPS-Na) の 20% 溶液 160g を使用した。

例 10 と同様に行なつたが、完全脱塩水に硫酸ナトリウム 2.44g を添加した。十分に縮合した分散液は、顕微鏡下で直径 3 ~ 10 μm を有する球形の、種々異なる大きさの単粒子を示した。コウルター - カウンターを用いる測定により、最多粒径 $\phi_n = 5.55 \mu\text{m}$ もしくは $\phi_{vol} = 7.90 \mu\text{m}$ が得られる。分布曲線は、 ϕ_n で特に際立つた 3 ピークを 2.94 μm 、5.55 μm 及び 7.90 μm で、 ϕ_{vol} 5.70 μm 、7.90 μm 及び 16.6 μm で提供した。

例 12

例 11 と同様にして行なつたが、硫酸ナトリウムの代わりに塩化カルシウム・2H₂O 2.81g を添加した。できた分散液は、顕微鏡下で測定直径 3 ~ 12 μm の異なる大きさの単粒子を示した。コウルター - カウンターでの測定により、最多粒径 ϕ_n 6.15 μm もしくは ϕ_{vol} 6.20 μm が得られた。分布曲線は、 $\phi_n = 2.90$; 6.15 ; 8.40 及び 16.5 μm もしくは $\phi_{vol} = 6.20$; 8.40 及び 16.5 μm で際立つたピー

第 1 表

	(20%) PAMPS-Na		粒 径 顕微鏡 [μm]
	K - 値	粘度 [mPa·s]	
例 13	106.6	407	2-3, E; 単分散性
例 14	123.4	806	1-2, E; 単分散性
比較例 2	40	-	塊、E*)なし $\phi 8 \mu\text{m}$

E*) 単粒子

この表から、水溶性ポリマーと前縮合物及び水との選択された割合に応じて、一定の K - 値もしくは分子量で単粒子の含有率に関する至適を PAMPS-Na が示し、かつ粒径はポリマーの K - 値もしくは分子量の増加に伴ない減少することが明らかである。このことは、結果として、高い分子量では非常に小さい粒子の凝集物を生じさせる。単分散性で生じる粒子の範囲は、前縮合物、ポリマーの量及び境界での反応パラメータの変化により変えることができる。

例 15

その中で歯付きディスク攪拌機 (Zahnscheibenrührer) (ディスクの直径 5 cm) が 2000 U_{pm} で攪拌する円筒形ガラス容器 (容量: 4 ℓ、内部直径 15.5 cm) 中で、脱塩水 1270 g、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の 20% 水溶液 (K-値=123、粘度 80.5 mPa·s) 211 g 及び 9.84% 硫酸 46 g を 60℃ まで加熱し、かつ次いで例 1 からのメラミン-ホルムアルデヒド前縮合物の溶液 229 g を加えた。

その際、pH-値を 4.0 に調節した。非常に速い攪拌により生じるいくらかの気泡にもかかわらず、この分散液は、4 時間の十分な縮合後 (その際温度を 60℃ から 85℃ へゆつくりと高めた) に、単粒子から構成されている。最終-pH-値: 4.47。トリエタノールアミン 30 g を用いての中和及び冷却の後に、査定直径 1~2 μm を有する単分散性分布の球形単粒子を含有する分散液が得られる。コウルター-カウンターでの測定により、粒度分布 $Q_{n50} = 0.182$

16.1 からの分散物 500 g を中和し、かつ 2 本ノズルを有する実験用噴霧乾燥機中で入口温度 130℃ で蒸発させた。サイクロンの後の乾燥機の出口の温度を 70℃ に調節するよう量の分散液を供給した。非常に微細な粉末 70 g が得られた。実験用乾燥機の噴霧室はきれいだった。すなわち何も付着物は認められなかった。粉末の固体含有率は、98% と測定された。非常に目の粗い粉末試料を、少量の水の中に入れ、かつ迅速攪拌機を用いて分散させる。顕微鏡下で、出発分散液と比べて変らない粒径を有する単粒子が再び存在する。

例 17

例 16.1 (170 g) からの十分に縮合され、なお酸性の分散液の主要量を、79℃ まで加熱し、かつこの温度でプロペラ攪拌機を用いて 500 U_{pm} で攪拌した。遊離したホルムアルデヒドを除去するために、水 213 g 中のメラミン 76 g の懸濁液を一様に 1 時間かけて導入し、かつ次いで更に攪拌下に 1 時間 79℃ で保

もしくは $Q_{n50} = 0.422$ において、最多粒径 $\phi_n = \phi_{vol} = 1.54 \mu m$ が得られる。分散液の固体含有率は 9.2% である。

例 16

16.1 製造

例 15 と同様に操作したが、PAMPS-Na- 溶液 211 g の代わりに 422 g 及びメラミン-ホルムアルデヒド-前縮合物の溶液 229 g の代わりに 458 g を装入した。9.84% 硫酸 98 g の添加により、pH-値を縮合の開始時に、4.0 に調節した。なお酸性の分散液から、4 時間縮合の後に、僅かな試料を取り出し、かつこれをトリエタノールアミンで中和した。固体含有率: 16.5%。顕微鏡下で、査定直径 2 μm を有する同じ大きさの、球形の単粒子が認められる。コウルター-カウンターでの測定により、最多粒径 $\phi_n = 2.78 \mu m$ もしくは $\phi_{vol} = 2.75 \mu m$ 及び粒度 $Q_{n50} = Q_{vol50} = 0.0576$ 、すなわち非常に狭い分布が明らかになった。

16.2 単離

持した。その後、トリエタノールアミンを用いて中和し、かつ冷却した。こうして得られた分散液は、固体含有率 20.8% を有し、かつ、実際にもはヤホルムアルデヒドの臭いがなかった。顕微鏡下で、約 2~3 μm の球形の一様な大きさの単粒子が認められる。コウルター-カウンターでの測定により、例 16.1 と比べてほとんど変わらない粒度: $\phi_n = 2.78 \mu m$ もしくは $\phi_{vol} = 2.80 \mu m$ が、粒度分布 $Q_{n50} = 0.0683$ もしくは $Q_{vol50} = 0.0685$ で示された。

例 18

500 U_{pm} で回転するプロペラ攪拌機を有する円筒形 2 ℓ-ガラス容器中で、脱塩水 1020 g と、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の 20% 水溶液 (K-値=127.4、粘度 82.7 mPa·s) 160 g 及び水を用いて濁りなしに無限に希釈可能な、メラミン 1 mol 及びホルムアルデヒド 2.9 mol からの前縮合物 (これは部分的にメラミン 1 分子当り CH₃O- 基 2.4 分子でエーテル化

された)の70%の水溶液135gとを混合させかつ38℃まで加熱した。次いで、10%プロピオン酸水溶液78gを添加した。pH-値4.50に調節しかつなお澄明な溶液の縮合が起こった。20分後に溶液は濁った。懸濁液を38～40℃で4時間及び70℃で1時間の加熱により十分縮合させた。得られた分散液を、トリエタノールアミンを用いて中和しかつ冷却した。固体含有率：9.0%。顕微鏡を用いて、査定2～3μmの一様な大きさの、球形単粒子が認められる。コウルター-カウンターを用いて、最多粒径 $\phi_n = 2.58$ もしくは $\phi_{vol} = 2.60$ が測定された。粒度分布 $Q_{n50} = 0.143$ もしくは $Q_{vol50} = 0.526$ で狭い分布が示された。

例19

例18と同様の方法で行なつたが、次の変更を実施した：

- かい形攪拌機(Blattrührer)は25Upmで回転した；
- プロピオン酸の代わりに10%蟻酸12g

Upmで混合しかつ44℃まで加熱した。次いで、この混合物を6%蟻酸を用いてpH4.2に調節した。少しずつ更に蟻酸を加え、pH-値を2時間にわたつて4.2に保つた。全部で、6%蟻酸120gが必要であつた。次に、混合物の44℃の温度を、1時間かかつて80℃まで高めかつ80℃で1.5時間保持した。次いで分散液を十分縮合させた。冷却後に10%苛性ソーダ液を用いてpH=7.8に調節した。顕微鏡下での観察により、分散液は直径11μmを有する一様な大きさの、球形単粒子から構成されている。この分散液を噴霧乾燥機中で、入口温度125℃及び出口温度65℃で乾燥した。その際マイクロ粒子が、ダスト性の粉末として得られる。

例21

プロペラ攪拌機を有する円筒形5ℓ-ガラスフラスコ中で、完全脱塩水2540g、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩の20%水溶液(粘度：407mPa·s、K-値：106.6)500g及

を添加してpH=4.80にした。

温度を38～40℃で保つた。十分な縮合の後、固体13.7%を含有する分散液が得られ、これは、顕微鏡による観察で粒径6～7μmを有する球形単粒子を含有した。コウルター-カウンターでの測定により、最多粒径 $\phi_n = 10.42$ もしくは $\phi_{vol} = 10.66$ μmが明らかになつた。同時に更に、 $\phi_n = 7.4$ μmもしくは $\phi_{vol} = 7.67$ μmでより小さいピーク及び $\phi_n = 5.07$ μmで更に小さいピークが認められた。すなわち、オリゴ分散性分布が存在した。粒度分布は、 $Q_{n50} = 0.184$ もしくは $Q_{vol50} = 0.257$ と測定された。

例20

例1と同様に操作した。攪拌容器中に、脱塩水1270g、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸/ナトリウム塩からの水溶液200g及びメラミン及びホルムアルデヒドからの部分的にメチル化された前縮合物の溶液340gを装入し、この混合物を800

Upmで十分混合し、水槽中で47℃まで加熱した。次いで、攪拌下(500Upm)に、部分的にメチル化された前縮合物(メラミン1mol及びホルムアルデヒド5.25molからの、メラミン1分子当りCH₃O-基2.3を含有する)の澄明な70%水溶液640gを1回で添加した。この溶液は、この添加直後にpH-値4.2を有した。澄明な水溶液を、47～50℃で攪拌した。6%蟻酸合計60gをゆつくりと添加することにより、pH-値を4.2で一定に保つた。前縮合物の添加2 $\frac{1}{4}$ 時間後に、その間に生じた懸濁液の温度を30分かけて60℃まで高めかつ60℃で十分縮合させた(時間：1 $\frac{1}{2}$ 時間)。懸濁液を10%苛性ソーダ液で中和しかつ室温まで冷却させた。

この懸濁液は、固体含有率7.7%を有した。顕微鏡下で、粒径3～30μm、最多粒径15μmを有する球形単粒子が見られる。

得られた懸濁液3800gを、例16に相応して実験用噴霧乾燥機中で、ガス入口温度125

°C 及びガス出口温度 77°C で乾燥させた。収量：ダスト性粉末 270g。得られた粉末は、水中で、一定の粒径範囲を有する単粒子のみを含有する分散液に変えることができる。

使用例 1

特殊調製 2ℓ - 混合容器中で、オレイン 8.0%、(25%) アンモニア 5.7% (96%) エタノール 5.8%、鉱油 5.8%、水 57.5% 及びノイエンプルグチヨーク (Neuenburger Meisselkreide) 17.3% から成る研磨油 (Schleiföl) 1400g に平均粒径 4 ~ 10 μm のオリゴ分散性プラスチック粒子粉末 (例 11、カプセルを例 3.2 と同様にして乾燥させた) 140g を加えかつこの混合物を分散機上で均質化した。

こうして得られた研磨用ペースト (Schleifpaste) 及び研削用ペースト (Polierpaste) を、約 20g/m² を有する PE - 成形部の研磨されるべき表面上に塗布しかつ手で、常法により布製パッド (Textilball) を用いて軽く圧力をかけてすり込む。約 10 分後に平らな光沢のある表面が生じた。

れなかつた。

前記のように行なうが単分散性粒子の代わりに規格穀粉 (直径: 25 μm) 250g を使用すると、乾燥後に同様に無光沢のラツカ層が得られる。このラツカ層に水を注ぐと、フィルムは 30 秒後にすでに膨潤しかつこのことにより傷がつきやすくなつた。

面が生じた。

使用例 2

ラノリンクリーム (グリセリン、水、ホウ酸、落花生油及び羊毛脂を基礎とする) 140g に粒度分布 4 ~ 10 μm を有する粉末状ホルムアルデヒド不含のマイクロ球 (例 11) 28g を加えかつ混合した。得られたペーストを角化皮膚を有する皮膚局部に塗布しよくすり込んだ。短時間後に、硬化皮膚の細胞層は消え、かつ平らで柔らかな皮膚局部が残つた。

使用例 3

約 5 μm の粒径を有する単分散性プラスチック粒子 (例 7 からの) を写真印画紙用ラツカ 100g 中に加えかつプロペラ攪拌機を用いて 20 分間混合した。このラツカを、(固体) 5g/m² の量で写真印画紙台の上に塗布しかつ電子ビームを用いて硬化させた。ラツカ層は、ビロード様で無光沢だつた。この塗装物上に水を注ぐと、ラツカ層は 30 秒後に、なお変化しなかつた。すなわち水は、つや消し塗面に吸収さ

代理人 弁理士 矢 野 敏 雄



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵			識別記号	庁内整理番号
C 08 J	3/03		C F A	7918-4 F
	3/12		C F A Z	7918-4 F
⑦②発 明 者	デイトリツヒ・ホフ マン		ドイツ連邦共和国レーデルスハイム - グローナウ・アム・ ハーグ 6	
⑦②発 明 者	ヴォルフガング・スリ ヴカ		ドイツ連邦共和国ヴァインハイム・デームシュトラッセ 8	